

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-049249
(43)Date of publication of application : 02.03.1988

(51)Int.Cl. B01J 8/00
H01M 8/06
// C10L 1/02

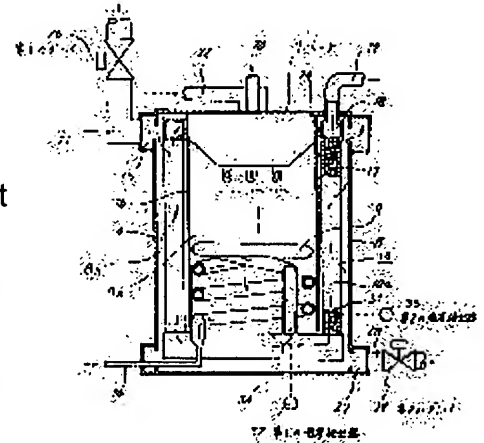
(21)Application number : 61-190877 (71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD
(22)Date of filing : 14.08.1986 (72)Inventor : YOSHIOKA HIROSHI
UMEMOTO MASATSURU

(54) TEMPERATURE CONTROLLER FOR METHANOL REFORMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To optimize the temp. of a reformer catalyst by providing a means for comparing the output signals from respective temp. detectors for the vaporized gas and the reformer catalyst of a reactor with preset values, and controlling the opening degree of a damper at a specified site.

CONSTITUTION: A thermocouple 30 as the detecting element of the first detector 32 is provided at the outlet of the vaporizer 9 furnished in a combustion chamber 8a and consisting of a spiral tube, and the temp. of the gas vaporized in the vaporizer 9 is detected. A thermocouple 31 as the detecting element of the second temp. detector 33 is furnished at the lower part of the reaction tube 10a vertically arranged in a heating chamber 8b communicating with the vaporizer 9, packed with the reformer catalyst, and constituting the reactor 10, and the temp. of the reformer catalyst is detected. The opening and closing of the upper damper 26 and the lower damper 29 are controlled by the temps. detected by the first temp. detector 32 provided with the thermocouple 30 and the second temp. detector 33 furnished with the thermocouple 31.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-49249

⑪ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和63年(1988)3月2日
B 01 J 8/00 8618-4G
H 01 M 8/06 R-7623-5H
// C 10 L 1/02 6683-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 メタノール改質器の温度制御装置

⑮ 特 願 昭61-190877

⑯ 出 願 昭61(1986)8月14日

⑰ 発 明 者 吉 岡 浩 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑱ 発 明 者 梅 本 真 鶴 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑲ 出 願 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 山口 巖

明 細 書

1. 発明の名称 メタノール改質器の温度制御装置

2. 特許請求の範囲

筒状の炉体と、該炉体の上部中央に配されるバーナと、該バーナを囲み前記炉体内に懸架される筒状の隔壁と、該隔壁で囲まれる燃焼室に配される気化器と、前記隔壁の外周に面成される加熱室に配され該気化器に連通して改質触媒が充填された反応器と、前記加熱室の上部に配される第1のダンパを備えた排気管と、前記炉体の下部の燃焼室から加熱室に至る部分に設けられた第2のダンパとからなり、前記熱媒体により気化器と反応器を加熱して改質原料を水素に富むガスに改質するメタノール改質器において、前記気化器出口の気化ガスの温度を検出する第1の温度検出器と、反応器の入口部の改質触媒の温度を検出する第2の温度検出器と、前記第1と第2の温度検出器の出力信号と、あらかじめ設立された値を比較して前記第1と第2のダンパの開度を調整する制御手段とを有することを特徴とするメタノール改質器の

温度制御装置。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の属する技術分野〕

本発明は、燃料電池発電システム、特にりん酸形燃料電池と組合わされるメタノール改質器の気化器と改質触媒を充填する反応器との温度を制御するメタノール改質器の温度制御装置に関する。

〔従来技術とその問題点〕

新しい発電装置として注目されている燃料電池は、小出力でも効率が高いという特徴をもっている。このため、従来エンジン発電機の利用分野であった移動用電源や非常用電源・離島用電源などへの展開がはかられている。このための燃料水素源としては、従来メタンやブタンなどのスチームリフォーミング反応が利用されていたが、これらの改質のためには800～900℃という高温が必要であり、システムとしても機器数が多いなど、小型電源用としては不向きな点が多かった。このため改質温度が200～300℃でりん酸形燃料電池の運転温度に近く、主要な機器としては改質器本体

だけですむメタノールのスチームリオーミング反応を利用したメタノール改質器が使用されている。このメタノール改質器とりん酸形燃料電池とを組み合わせて電力を発生させる燃料電池発電システムが知られている。

第4図は上記のような燃料電池発電システムの系統図である。図において、1はりん酸形燃料電池本体、2はメタノールの液体状の改質原料を収容した原料タンクであり、該原料タンク2と燃料電池本体1のアノード側との間を結ぶ燃料供給系3にはこの発明の対象となるメタノール改質器4が介挿設置されている。なお5は燃料電池のカソード側に酸化剤ガスとしての空気を供給する空気供給系、6は燃料電池本体冷却用の空気を送り込む冷却空気供給系である。

ここで前記のメタノール改質器4は、バーナ7を装備した炉体としてなる炉容器8に対し、該炉容器内の燃焼室には外部から供給されたメタノールの改質原料をガス化する気化器9と、および該気化器9を経てガス化された原料ガスを改質触媒

との接触反応により水素リッチなガスに改質する反応器10とを内蔵して構成されている。ここで気化器9の構造は、図示のように炉容器8の底部側から引き込んだパイプを燃焼室内で上方に向けて蛇行状に配管した後に再び室内下方へUターンさせ、図示されていない原料ガスマニホールドを経て後段の反応器10へ接続するようにした構成となっている。

かかる構成において、運転時には燃料電池本体1のアノード側から排出されるオフガスと空気プロア11により吸気された燃焼空気とが一掃にバーナ7で燃焼され、燃焼室内に配備された前記の気化器9および改質反応器10を加熱する。一方、メタノールの改質原料は原料タンク2より送液ポンプ12を経て気化器9に送り込まれ、気化器9内でガス化された後に反応器10内で水素リッチなガスに改質されて燃料電池本体1のアノード側に供給される。なお、13はバッファタンクであり、バッファタンク13により燃料電池の負荷変動時に、メタノール改質器4から燃料電池本体1に供給する

燃料ガスの圧力変動を小さくしている。

ここで上記の燃料電池発電システムに使用されるメタノール改質器について説明する。第5図は従来のメタノール改質器の断面図である。図において筒状の炉体である炉容器8の上部中央にバーナ7が設けられ、このバーナ7を囲んで筒状の隔壁16が懸架され、隔壁16内は燃焼室8aが面成されている。また燃焼室8aは下端部で隔壁16の外周側に面成されたアニユラス状の加熱室8bに通じ、さらに加熱室8bの上部が燃焼ガス排気マニホールド15を経て煙突に通じる排気管21に連通している。なお、バーナ7には燃料電池のオフガス供給管20および燃焼用空気供給管22が接続されている。

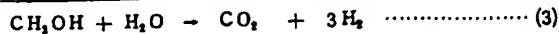
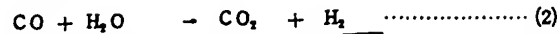
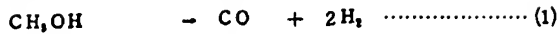
気化器9は燃焼室8aにらせん状に配され、また反応器10は改質触媒17が充填された複数の反応管10aからなり、隔壁16の外周側に面成された室8bに配列されている。なお反応管10aの上部には改質ガスマニホールド18が、下部には原料ガスマニホールド²³が設けられ、気化器9は原料ガスマニホールド²³に接続されている。気化器9にはメタノール

の改質原料を流入させる入口管14が、一方改質ガスマニホールド18には改質されたガス(燃料ガス)を燃料電池に供給する出口管19が設けられている。

このような構成によりメタノール改質器を運転し、バーナ7にてオフガス供給管20を通るオフガスと燃焼用空気供給管22を通る空気とにより燃焼を行なわせる。このとき、熱媒体である火炎や燃焼ガスは燃焼室8aを下方に流れ、さらに燃焼ガスは隔壁16の下端部でUターンして上方に流れ、気化器9と反応器10とを加熱した後、排ガスマニホールド15を経て排気管21から外部に排出される。一方、メタノールを入口管14から気化器9に送入すると、メタノールは気化器9にて気化してガスとなり、この気化ガスは原料ガスマニホールド15を経て反応器10に流入し、反応器内の改質触媒により水素に富むガスに改質され、改質ガスマニホールド18を経て出口管19から燃料ガスとして燃料電池に供給される。

ところでメタノールの改質反応は次の2段の反

応から成り立っているといわれている。



上式において(1)は吸熱反応であり、(2)は発熱反応であり、トータルすると(3)は吸熱反応である。

この反応には主に銅系の改質触媒が高活性を持つことが知られている。しかし、銅系の改質触媒は一般に耐熱性が低く、300℃以上の高温にさらされると極端に活性が低下し、寿命が短くなるという欠点がある。またメタノールを水素に含むガスに改質する活性は200℃以上でないと充分には発揮されないため、メタノール改質器の触媒温度は200℃～300℃、できるならば220℃～260℃に保つのが最適である。

また一方、小型電源として使用する場合には、メタノール改質器の起動時間はなるべく短かい方がよく、さらに運転時における負荷変動に際してもできるだけ早い応答が必要である。

しかし、第5図に示すように反応器10が隔壁16

より高温の燃焼ガスが反応管10aの下部にある改質触媒の温度を上昇させるためである。

上記のように従来のメタノール改質器では改質触媒が高温になるため、改質触媒の寿命が大幅に低下し、またこのため改質触媒の交換を頻繁に行なう必要があるという欠点があった。

本出願人は、上記のような欠点を解決するものとして先に実願昭61-75633号により、りん酸形燃料電池の負荷状態によりバーナからの燃焼ガスを排気管から外部に排出するまでの途中で燃焼ガスを排出するようにしたメタノール改質器を提案している。

第6図はこの先の出願によるメタノール改質器の断面図であり、第5図の従来例と同一部品には同じ符号を付し、その説明を省略する。この提案が第5図の従来例と異なるのは排気管21に熱媒体としての燃焼ガスの排出流量を制御する第1のダンパとしての上部ダンパ26を設け、さらに隔壁16の下端より下方の炉容器8に環状の燃焼ガス下部マニホールド27を燃焼室8aに連通して設け、この

の外周側に直立して配列されている場合、メタノール改質器の起動時、あるいは運転時における燃料電池の負荷変動により負荷が急激に低下した場合、反応管10aの下部の改質触媒は通常300℃以上になることは不可避であった。これは、起動時は改質触媒全体をなるべく短時間に所定の温度以上にしようとして多量のメタノール燃料を燃焼させるため、大きな熱エネルギーを有する燃焼ガスが気化ガスの流入する改質触媒の入口、すなわち反応管10aの下部の温度を所定温度以上に上昇させるためである。一方負荷が急激に低下した場合には燃料電池での燃料(水素)消費量が減小し、メタノール改質器のバーナ7に供給されるオフガス量が増加し、燃焼ガスの熱エネルギーが一時的に増加するためである。また、さらにメタノール改質器は燃料電池の負荷によって改質するガス量を制御しており、このため負荷が急減した場合、メタノールの改質原料の供給量も急激に減小する。この結果気化器9を流れる改質原料も減小するため、気化器9への伝熱量が減小する。したがって

燃焼ガスマニホールド27に第2のダンパとしての下部ダンパ29を設けることにより、燃焼室8aから加熱室8bに至る燃焼ガスの一部を排出する下部ダンパ29を設けていることである。このような構成により燃料電池の定常運転時には下部ダンパ29を開、上部ダンパ26を開にして運転を行ない、起動時や急激な負荷減少時のような非定常時には下部ダンパ29を開、上部ダンパを閉にする等して燃焼室8a、加熱室8bに流れる燃焼ガス流量を制御して反応器10内の改質触媒が高温にならずに活性を保持する温度範囲になるようにしている。

本出願人は、この先出願により提案されたメタノール改質器の温度制御装置について更に検討を行ない、本発明を出願するに至った。

(発明の目的)

本発明は、メタノール改質器の起動時および負荷急減時に反応器に充填された改質触媒の温度を触媒の活性を適正に保持する範囲に制御することのできるメタノール改質器の温度制御装置を提供することを目的とする。

〔発明の要旨〕

上記の目的は、本発明によれば筒状の炉体と、この炉体の上部中央に配されるバーナと、このバーナを囲み前記炉体内に懸架される筒状の隔壁と、この隔壁で囲まれる燃焼室に配される気化器と、前記隔壁の外周に面成される加熱室に配され該気化器に連通して改質触媒が充填された反応器と、前記加熱室の上部に配される第1のダンパを備えた排気管と、前記炉体の下部の燃焼室から加熱室に至る部分に設けられた第2のダンパとからなり、前記熱媒体により気化器と反応器を加熱して改質原料を水素に富むガスに改質するメタノール改質器において、前記気化器出口の気化ガスの温度を検出する第1の温度検出器と、反応器の入口部の改質触媒の温度を検出する第2の温度検出器と、前記第1と第2の温度検出器の出力信号と、あらかじめ設定された値を比較して前記第1と第2のダンパの開度を調整する制御手段を設けることにより達成される。

〔発明の実施例〕

ところで燃料電池発電システムにおけるりん酸形燃料電池の定常運転時にはメタノール改質器4は上部ダンパ26を開にし、下部ダンパ29を閉にして運転が行なわれる。この場合、バーナ7にて燃焼した燃焼ガスは燃焼室8aを流下し、気化器9を加熱して気化器9内に流入する液体状のメタノールを気化してガスにした後、燃焼室8aの下端から折返して加熱室8bに上昇流となって流れ、反応器10内の改質触媒を加熱して反応器10内に流入する気化ガスを水素に富むガスに改質した後、上部ダンパ26から外部に排気される。この時、気化器の出口部の気化ガスの温度、すなわち熱電対30の温度は350～450℃、反応器の下部の改質触媒の温度、すなわち熱電対31の温度は220～280℃である。しかし非定常時運転、特に起動時や負荷が減少した場合には前述のように気化器と反応器を流れるメタノール量に比し燃焼ガスが増大する。このため気化ガスの温度、すなわち熱電対30の温度がまず上昇し、少し遅れて改質触媒の温度、すなわち熱電対31の温度が上昇する。この場合には下

以下図面に基づいて本発明の実施例について説明する。第1図は本発明の実施例によるメタノール改質器の温度制御装置の系統図であり、第2図は第1図の温度検出器を配したメタノール改質器の断面図である。なお、第1図、第2図において第4図、第5図の従来例と第6図の提案例と同一部品には同じ符号を付し、その構成、作用は同じなので説明を省略する。第2図において30は第1の温度検出器32の検出端である熱電対であり、燃焼室8a内に配された螺旋状の管からなる気化器9の出口に設けて気化器9で気化したガスの温度を検出している。また31は第2の温度検出器33の検出端である熱電対であり、気化器9に連通し、加熱室8bに直立して配され改質触媒が充填された反応器10を構成する反応管10aの入口部である下部に設けられ、改質触媒の温度を検出している。第1のダンパとしての上部ダンパ26と第2のダンパとしての下部ダンパ29とは熱電対30、31をそれぞれ備える第1の温度検出器32と第2の温度検出器33で検出された温度により開閉が制御される。

部ダンパ29を開にし、上部ダンパ26を閉にし、燃焼ガスの全量を加熱室8bの下部から外部に排出し、燃焼ガスが反応器10内の改質触媒と熱交換しないようにして改質触媒がその活性を保持する温度範囲内になるようにする。このような上部ダンパ26と下部ダンパ29との開、閉を行なう気化ガスの温度（熱電対30）と改質触媒の温度（熱電対31）の温度条件は下記の第1表による。

・1 TC 30	・2 TC 31	下部ダンパ	上部ダンパ
～350℃	～220℃ 220～280℃ 280℃～	閉 閉 閉	開 開 閉
350～450℃	～220℃ 220～280℃ 280℃～	閉 閉 閉	開 開 閉
450℃～	～220℃ 220～280℃ 280℃～	開 開 閉	開 閉 閉

(注) ・1 TC 30は熱電対30（気化ガスの温度）の温度を示す。

・2 TC 31は熱電対31（改質触媒の温度）の温度を示す。

第1図は上記のような上部ダンパ26と下部ダンパ29との開閉を制御する系統図である。図において34はメモリであり、気化器出口の気化ガスの温度(TC30)と、反応器下部の改質触媒の温度(TC31)との第1表に示した温度条件を基準温度として記憶する。この場合、上部ダンパ26と下部ダンパ29との開閉を決める基準温度はTC30で450℃、TC31で280℃と220℃である。35は演算器であり、第1の温度検出器32からのTC30の温度と第2の温度検出器33からのTC31の温度とが入力され、メモリ34から取出す基準温度と比較され、第1表にしたがって上部ダンパ26と下部ダンパとの開、閉の出力信号を出力する。そしてこの出力信号は制御器36に入力され、上部ダンパ26と下部ダンパ29との開閉が行なわれる。

つぎに上記の制御の流れ図について説明する。第3図は第1の温度検出器32と第2の温度検出器33との検出温度により上部ダンパ26と下部ダンパ29との開閉が制御される流れ図である。図において第1表で示すような下部ダンパと上部ダンパと

度が220℃を超える場合はS9に移行し、下部ダンパを開、上部ダンパを閉にする出力信号を出す。上記の出力信号はそれぞれ制御器に入力され、制御器によりそれぞれの出力信号に従って下部ダンパと上部ダンパの開閉が行なわれる。

したがって燃料電池の非定常運転時に生じる気化ガスの温度(TC30)の温度が450℃以上と、450℃以下であっても改質触媒の温度(TC31)の温度が280℃以上になったときは下部ダンパ29が開になり、燃焼ガスの全量を改質触媒に熱交換させないで下部ダンパから排出する。

(発明の効果)

以上の説明から明らかなように本発明によれば、気化器の出口の気化ガスの温度と反応器下部の改質触媒の温度を検出し、あらかじめ定められた前記気化ガスと改質触媒との温度と比較して第1のダンパと第2のダンパとの開閉を制御し、特に燃料電池の起動時や急激な負荷減少時のような非定常運転時の過剰な燃焼ガスを第2のダンパを開にして炉体の下部から外部に排出するようにしたこ

の開閉が行なわれる気化ガスの温度(TC30)と改質触媒の温度(TC31)との温度条件をS1で示すようにメモリにTC30とTC31との基準温度(TC30: 450℃, TC31: 280℃, 220℃)として設定して記憶されている。そしてメタノール改質器の運転時にS2で示すように第1と第2の温度検出器によりTC30とTC31との温度を測定する。そしてメモリに記憶された基準温度と比較し、S3にてTC30の温度が450℃以下か否かが判断され、450℃以下ならS4に移行し、TC31の温度が280℃以下か否かが判断される。そして280℃以下ならS5に移行し、下部ダンパを開、上部ダンパを開にする出力信号を出す。

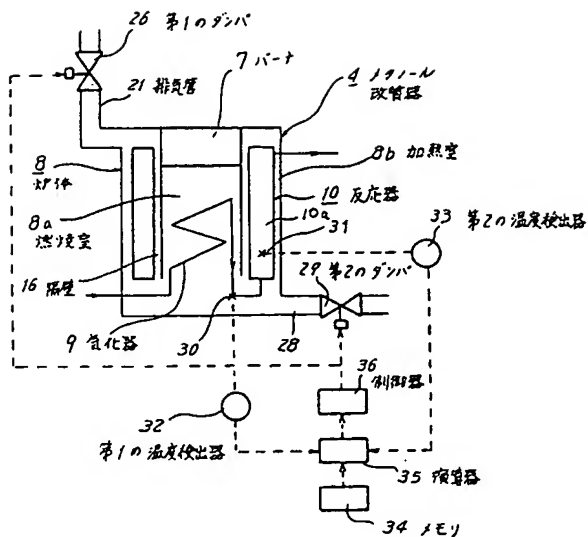
なお、S4にてTC31の温度が280℃を超えていればS6に移行し、下部ダンパを開、上部ダンパを閉にする出力信号を出す。またS3にてTC30の温度が450℃を超える場合はS7に移行し、TC31の温度が220℃以下か否かが判断され220℃以下の場合はS8に移行し、下部ダンパを開、上部ダンパを開にする出力信号を出す。またS7にてTC31の温

とにより、燃焼ガスは反応管内の改質触媒と熱交換しないので、改質触媒は高温にならず、活性を保持する温度範囲に保持でき、また改質触媒の寿命低下を防止できる。

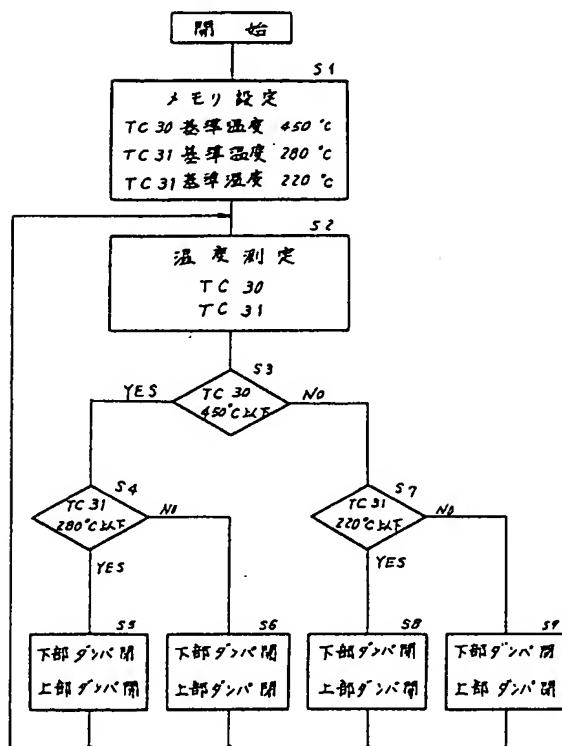
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例によるメタノール改質器の温度制御装置の系統図、第2図は第1図の温度検出器を備えたメタノール改質器の断面図、第3図は第1図の温度制御装置のフロー図、第4図はメタノール改質器とりん形燃料電池とを組合わせた燃料電池発電装置の系統図、第5図は従来のメタノール改質器の断面図、第6図は本出願人が先に提案したメタノール改質器の断面図である。

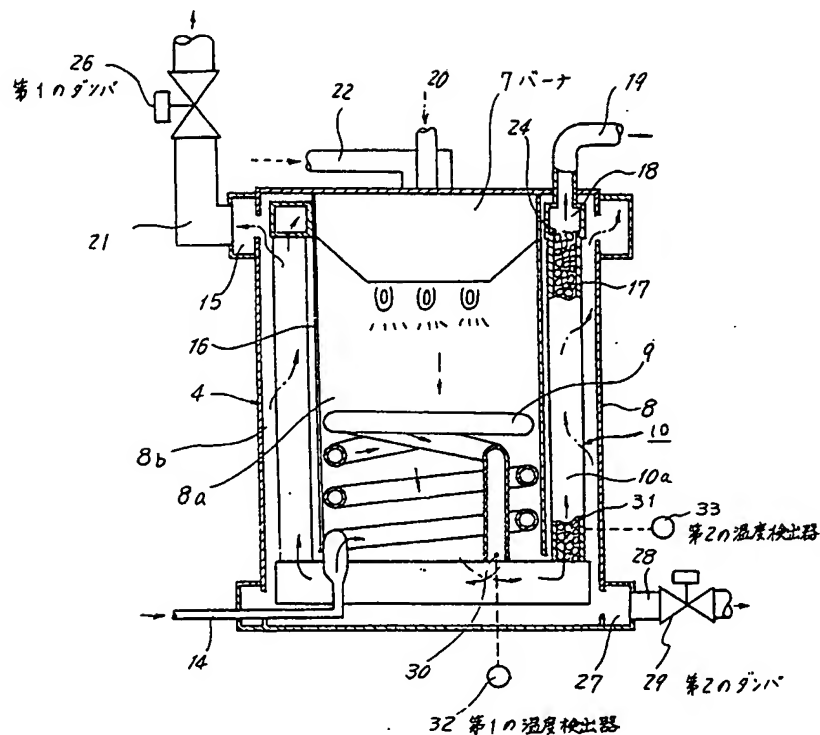
1: 燃料電池、4: メタノール改質器、7: パーナ、8: 炉体としての炉容器、8a: 燃焼室、8b: 加熱室、9: 気化器、10: 反応器、17: 改質触媒、21: 排気管、26: 第1のダンパとしての上部ダンパ、29: 第2のダンパとしての下部ダンパ、32: 第1の温度検出器、33: 第2の温度検出器、34: メモリ、35: 演算器、36: 制御器。



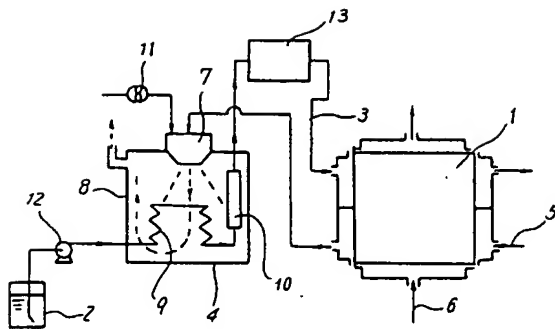
第 1 図



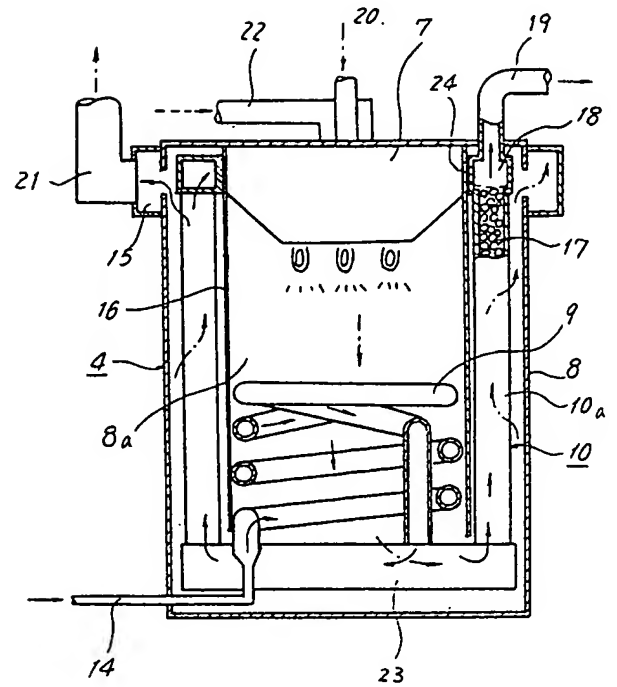
第 3 図



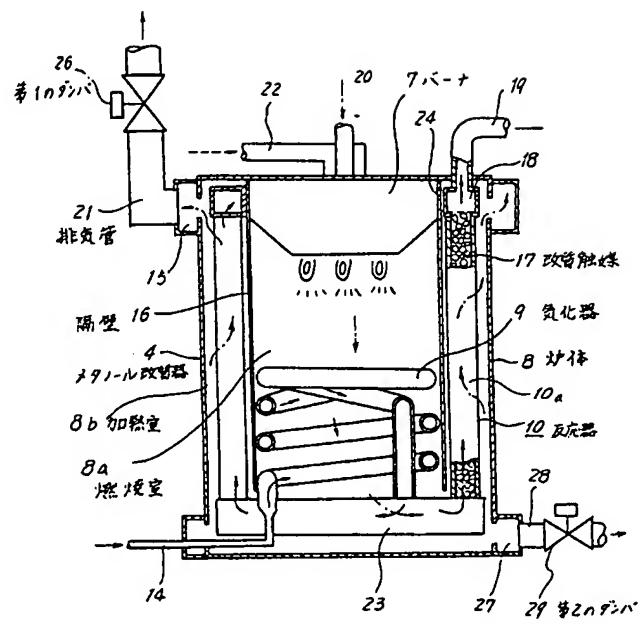
第 2 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図